

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-345611

(43) 公開日 平成5年(1993)12月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/02	A	9040-4G		
	Z	9040-4G		
7/44	A	9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-40754	(71) 出願人	391010770 ノートン カンパニー NORTON COMPANY アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01615-0008, ウースター, ボックス ナ ンバー 15008, ニュー ボンド ストリ ート 1
(22) 出願日	平成5年(1993)2月5日	(72) 発明者	アジャイ ケー. ガーグ カナダ国, エル2イー 6ジー4, オンタ リオ, ナイアガラ フォールズ, エルベル タ アベニュー, 4199
(31) 優先権主張番号	8 3 1 5 8 8	(74) 代理人	弁理士 宇井 正一 (外4名)
(32) 優先日	1992年2月5日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 ナノサイズの $\alpha$ アルミナ粒子とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ソルゲル法の種晶、セラミック成形体の原料、高い品質の研磨材等に好適な粒子径が微細で均一な $\alpha$ アルミナ粒子、及びその製造方法を提供する。

【構成】 ベーマイトの粒子の周囲にバリヤを形成する物質をベーマイトがアルミナに転移する温度よりも低い温度においてベーマイトのゲルに分散させ、該物質をベーマイトから $\alpha$ アルミナが形成した後に粒子径の成長を抑制するに充分な量で混和し、ゲルを乾燥し、約20~50 nmの一次の粒子径の弱い凝集の形態において少なくとも大部分のアルミナが $\alpha$ 相に転移する温度でゲルを焼成する工程を含んで製造する。アルミナは微結晶質の $\alpha$ アルミナで、BET表面積は少なくとも50m<sup>2</sup>/g、少なくとも95%の粒子が約20~50nmの径にあり、一次粒子径が100nm以上の粒子は5%以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベーマイト粒子の周囲にバリヤを形成する物質をベーマイトが $\alpha$ アルミナに転移する温度よりも低い温度でベーマイトのゲルに分散させ、該物質はバリヤを形成し加熱してベーマイトから $\alpha$ アルミナを形成した後の粒子径の成長を抑制するに充分な量で混和し、乾燥し、少なくとも大部分のアルミナが約20~50nm径の一次粒子の弱い凝集体の形態の $\alpha$ 相に転移する温度でゲルを焼成する工程を含んでなる $\alpha$ アルミナ粒子の製造方法。

【請求項2】 ベーマイトのゲルにゲルの固形分の約0.5~5重量%でシリカを分散し、得られたゲルを $\alpha$ アルミナへの転移を実質的に完了するに充分であるが凝集体が高く焼結するに不十分な温度と時間で焼成する請求項1記載の方法。

【請求項3】 請求項1にしたがった方法によって生成した弱い凝集体を微粉砕し、個数平均粒子幅が約50nm未満の $\alpha$ アルミナ粒子を得る工程を含んでなるナノサイズの $\alpha$ アルミナ粒子の製造方法。

【請求項4】 請求項2にしたがった方法によって生成した弱い凝集体を微粉砕し、個数平均粒子幅が約50nm未満の $\alpha$ アルミナ粒子を得る工程を含んでなるナノサイズの $\alpha$ アルミナ粒子の製造方法。

【請求項5】 シリカの添加量がゲルの固形分の約1~3重量%である請求項2記載の方法。

【請求項6】 シリカをコロイド状態で添加する請求項2記載の方法。

【請求項7】 X線回折法によってアルミナ中間相が実質的に存在しないことが示されるまで全てのアルミナが $\alpha$ アルミナ相へ転移することを保証する温度と時間でゲルを焼成する請求項1記載の方法。

【請求項8】 微粉砕を振動ミルで行う請求項3記載の方法。

【請求項9】 BET表面積が少なくとも50m<sup>2</sup>/gであり、粉末の少なくとも80重量%、全アルミナ相の少なくとも95重量%が微結晶質の $\alpha$ アルミナであり、少なくとも95%の粒子が約20~50nmの幅にあり、一次粒子径が100nm以上の粒子は5%以下であるアルミナ微粉末。

【請求項10】  $\alpha$ アルミナ粒子の周囲にバリヤを形成する二次相を粉末の約1~20重量%で更に含む請求項9記載の微粉末。

【請求項11】  $\alpha$ アルミナ粒子の周囲のバリヤの形態のシリカ含有相を前記アルミナ微粉末の約1~3重量%のシリカを提供するに充分な量で更に含む請求項9記載の微粉末。

【請求項12】 液体分散媒中の請求項9の粉末を含んでなる研磨用スラリー。

【請求項13】 液体分散媒中の請求項10の粉末を含んでなる研磨用スラリー。

イトのゾルに分散し、次いで種晶混合物をゲル化し、乾燥し、焼成して $\alpha$ アルミナを形成する工程を含んでなる種晶ゾルゲル法による $\alpha$ アルミナの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は $\alpha$ アルミナ粉末に関する。詳しくは、個数平均粒子径が50nm（ナノメートル）以下（単に「ナノサイズ」と称す）の $\alpha$ アルミナ粉末、及びその粉末の製造方法に関する。この粒子を議論するにおいて、特に断りがない限り、粒子幅は粒子の最長寸法に直角な方向の最大寸法の個数平均値を示すものと理解されたい。この測定法は透過型電子顕微鏡（JEOL 2000 SX型装置）の使用に基づく。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】  $\alpha$ アルミナはアルミナの最も硬くて密な形態であり、他の形態のアルミナまたはアルミナ水和物を高温に加熱して製造される。このため、このアルミナの形態は研磨材やセラミックへの用途に最も適している。 $\alpha$ アルミナは通常電融法によって製造され、アルミナ水和物を約2000℃以上に加熱し、次に冷却し粉砕する。この高温の加熱によって $\alpha$ アルミナの結晶が数 $\mu$ mの大きさに成長し、互いに焼結して極めて硬い物質が生成する。この方法によって生成した密度と硬度が高いアルミナ粒子を粉砕する工程は、極めて困難である。微粒子が要求される場合に、概して数 $\mu$ mかそれ以下の微粒子を得るためには、焼結結合を壊す必要があり、結晶粒子そのものを粉砕することさえも必要である。これは当然ながら、多大なエネルギー消費を要する極めて困難な操作である。焼結結合を壊すことは、特に焼結が実質的に理論密度まで進んだときは極めて困難であるが、結晶粒子そのものを破壊することはなおさら困難である。

【0003】 最近になってゾルゲル法、特に種晶ゾルゲル(seeded sol-gel)法が開発され、結晶粒子の大きさが0.1 ミクロンのオーダーの微結晶構造（しばしばマイクロ結晶子と称される）のアルミナの生産を可能にしている。この種晶法は核になることができる種晶粒子を混和し、比較的低温度でベーマイト（ $\alpha$ アルミナ1水和物）を $\alpha$ アルミナ相に転移させる。結晶形状と格子定数に関する種晶粒子の性質は、核形成を有効にし理論的に $\alpha$ アルミナそのものが選択されるように、目的とする物質にできるだけ近づくべきである。

【0004】 1 $\mu$ m以下の大きさの $\alpha$ アルミナのマイクロ結晶子を含む粒子形態のアルミナ相が生成すると、実質的に直ちに、粒子が互いに接触する箇所互いに焼結する傾向が生じる。この傾向は温度が高くなると促進される。 $\alpha$ アルミナ相が形成する温度を低く保持することによって粒子が互いに焼結する度合いが抑えられ、一次粒子の大きさまでの粉砕が多少容易になる。

した種晶ゾルゲル法のアルミナを焼成し、焼成の間に過度の焼結や粒成長が生じないように配慮しながら、少なくとも一部を $\alpha$ アルミナ相に転移させ、次に乾燥した生成物を粉碎してアルミナ粒子の粉末とすることを開示している。このことは、わずかな焼結が起きたであろうことを示している。ここで粉碎は、一次粒子ではなく少数の焼結結合を壊すためだけに必要であろう。転移を完全にするための焼成は、既に粉末状となった生成物に対して行うことができる。しかしながら、この焼成は依然として困難で費用のかかる操作であり、生成物の $\alpha$ アルミナ一次粒子の大きさ(100nm)によって本質的に制限される。

【0006】当然ながら、微細な種晶粒子を使用することによって微細な結晶子を得ることができる。種晶粒子の大きさが0.1 $\mu\text{m}$ のオーダーであれば、得られる生成物は約1 $\mu\text{m}$ かそれより若干小さい結晶径を有するであろう。微細な結晶を得るためには、微細な種晶を使用する必要がある。従って、種晶ゾルゲルのアルミナのミクロ結晶子径を小さくし、この技術より得ることができる最適な生成物を産出するためには、ナノサイズの $\alpha$ アルミナ種晶粒子が必要であることは明らかである。

【0007】微細な $\alpha$ アルミナ粉末を使用することは、セラミック成形体を製造する上でも重要である。この方法においては、微細なアルミナ粉末を粒子が互いに焼結して強固な成形体を形成するまで加熱する。焼結は、例えば熱間静水圧プレス(HIP)法により、加圧下で所望の形状に圧縮した粉末を加熱するか、簡便に冷間で加圧し、所望の形状に成形した粉末を加熱することによって行うことができる。粉末粒子が微細な程、焼結プロセスが容易なことは言うまでもない。このように、この分野でも粉末はできるだけ微細であることが要求されている。

【0008】セラミック成形体や砥粒を形成する素材としての用途に加え、微細な $\alpha$ アルミナ粉末はポリシング材やラッピング材に広く使用されている。このラッピングの用途においては、粉末粒子径が微細で均一な程、より良好な仕上を得ることができる。また、微細な $\alpha$ アルミナ粉末は、種々の磁気テープや磁気カードの材料の磨耗特性を改良するために使用されている。このような用途の殆どにおいて、特に均一と微細が望ましい場合は、ナノサイズの $\alpha$ アルミナ粉末は極めて望ましい商品であろう。

【0009】ナノサイズのアルミナのその他の重要な市場としては、高温触媒操作に使用する触媒担体の配合物がある。ペーマイトゲルを処理し、セラミック成形体の製品を生産するための問題の一つは、ペーマイトの粒子が多孔質であるためにゲルを約65wt%の密度を超える固形物にすることができないことにある。このため、乾燥過程で多量の水を飛散させる必要がある。また、ペーマ

た結果として更に収縮するだけでなく、中間的な $\gamma$ 相(この相にペーマイトはまず転移する)から最終的な $\alpha$ 相への相転移もまた収縮を伴う。従って、ペーマイトから直接セラミック製品を成形加工することは、水の減量を比較的容易に許容することができ、収縮を制御できる薄めの目的物についてのみ実際である。

【0010】極めて微細な形状の $\alpha$ アルミナをゲルの形態にすることができるとすれば、ゲルから目的物を形成し、相転移に伴うであろう体積変化を考慮せずに、次にゲルに含まれる水のみを除去するために目的物を焼成することが可能であろう。ナノサイズの $\alpha$ アルミナ粉末の製造は、この目標を実行可能な提案にするものと思われる。

【0011】従って、粉碎操作のための多大なエネルギー消費を伴わずに極めて微細な $\alpha$ アルミナ粉末を製造する技術の開発が必要とされており、その技術は製品の広範囲な新しい潜在的用途を開拓すると思われる。本発明は、広範囲の用途に非常に有用な極めて微細な $\alpha$ アルミナを製造するに適する方法を提供する。この方法は従来技術よりもかなり経済的であり、現在入手できる多くの銘柄と価格の製品よりも極めて微細な製品を提供する。

【0012】また本発明は、粒子径がナノメートルの範囲で極めて均一な、広範囲な潜在的用途を有する $\alpha$ アルミナを提供する。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用効果】本発明の方法は、ペーマイト粒子の周囲にバリヤを形成する物質をペーマイトが $\alpha$ アルミナに転移する温度よりも低い温度でペーマイトのゲルに分散させ、該物質はバリヤを形成し加熱してペーマイトから $\alpha$ アルミナを形成した後の粒子径の成長を抑制するに充分な量で混和し、乾燥し、少なくとも大部分のアルミナが約20~50nm径の一次粒子の弱い凝集体の形態の $\alpha$ 相に転移する温度でゲルを焼成する工程を含んで構成される。

【0014】ここで弱い凝集とは、比較的容易に粉碎されて約50nm未満の幅を有する一次粒子を回収できる程度を意味する。焼成は粒子の有意な成長あるいは過度の焼結(当然ながら、不可能ではないが一次粒子に分離することを著しく困難にする)を起こす温度で行うべきでない。実際には、バリヤ層はこの生成物の焼結を約1400℃かそれ以上の高温のみで生じさせ、焼成温度は通常約1300℃が採用される。

【0015】バリヤ物質はゲルの中のペーマイトの粒子の周囲に非常に薄い層を形成し、アルミナが粒子の境界を渡って移動することをこの層が抑制し、よって粒子が $\alpha$ 相に転移するときの粒成長を防止、または少なくとも実質的に抑制するものと考えられる。従って、結果として最初のペーマイトゲルの粒子径のオーダーの $\alpha$ アルミナ粒子が形成する。バリヤ物質は一般にガラスである。

最も一般的にはシリカであるが、上記のような挙動をすることができるこの他のガラス形成物質も本発明の範囲に含まれる。これにはホウケイ酸塩等のようなホウ素含有物質を含むことができる。ここでの説明のために、最も容易に入手でき、手軽に使用できるシリカを基本とした物質を主に強調するものとする。

【0017】シリカをバリヤ物質として使用した場合、混和する量は、ゲルの中のアルミナの重量に対して重量で好ましくは約0.5～5%である。一般に、成分間の分散の親密性を最大限にするようにペーマイトのゾルまたはゲルにシリカを分散することが好ましい。ペーマイトは分散粒子径が数10nmかそれ以下のオーダーの、現状で入手できるいずれのペーマイトでもよいが、或る商業製品に特徴的な分散が困難な凝集がなく、最も均一で微細な粒子径のペーマイトが好ましいことは言うまでもない。

【0018】シリカはペーマイト粒子の表面と相互作用し、恐らくガラスを形成することによって、ペーマイトの $\alpha$ アルミナへの転移と次の $\alpha$ 粒子の成長を遅くするように思われる。この粒成長抑制メカニズムは温度を低く保つ理由は殆どない。従って、温度を高くすることによって $\alpha$ 結晶の大きさに悪影響を及ぼすことなく、早い速度の転移を得ることができる。

【0019】シリカをペーマイトゾルに添加して得られるゾル混合物をゲル化することは、これによって完全に均一な分散が達成できるため、本発明の重要で好ましい特徴である。更に、シリカは本質的にコロイドの大きさのペーマイト粒子に付着し、粒子が更に成長することを実質的に抑制する。このようにして、均一性が高く極めて粒子径が小さい粉末が得られることを確実にすることができる。

【0020】 $\alpha$ アルミナへの転移が生じたとき、粒子は一次粒子が約50nmかそれ以下の弱い凝集物の形態であるが、この粒子は走査型電子顕微鏡において、一連の棒状またはクラスターの凝集物、あるいは中には一次粒子からなる単位の粗い網状構造の形態を有するように観察されることがある。この弱い凝集物は、例えば湿式または乾式粉碎（ミリング）によって、比較的容易に個々の粒子に破壊される。結晶の境界にシリカ含有バリヤ層が形成され、 $\alpha$ アルミナの一次粒子間の焼結結合の形成を抑制するために凝集物は比較的容易に破壊される。この結果生成物の個数平均粒子幅は約50nm未満となる。湿式粉碎工程においては、 $\alpha$ アルミナの表面の加水分解によって、アルミナ3水和物のような少量のアルミナ水和物が形成することがしばしばある。このような水和物は、当然ながら焼成によって $\alpha$ アルミナに戻ることができるが、本明細書においては、このような表面が変質した $\alpha$ アルミナと未変質の $\alpha$ アルミナとを区別していない。

【0021】本発明の方法は、新規で微細で粒子径が均一な $\alpha$ アルミナ粒子を生成する。粉碎して高い BET表面

らなることが知られており、しばしば二つの分布が観察される。ここで本発明においては、BET表面積が少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $100\text{m}^2/\text{g}$ であり、粉末の少なくとも80重量%、全アルミナ相の少なくとも95重量%が微結晶質の $\alpha$ アルミナであり、少なくとも95%の粒子が約20～50nmの幅にあり、一次粒子幅が100nm以上の粒子は5%未満である微細なアルミナ粉末を提供する。この大粒子の割合はウルトラミクロトームによって作成したサンプルを透過型電子顕微鏡解析によって測定し、粒子が占める全視野の中で100nm以上の一次粒子幅の粒子が占めるパーセントで評価する。粉末の重量の残部には主としてバリヤ物質が関係するが、上記のようにバリヤ物質は $\alpha$ アルミナへの転移の間の粒成長及び/又は焼結を抑制するあらゆる物質であってよい。バリヤがムライトのようなシリカ含有材料の場合、全重量の15重量%もの量となることがある。しかしながら通常は、上記の好ましい少量のシリカのゾルにおいて操作され、 $\alpha$ アルミナは粉末の約95重量%である。

【0022】また、最終粉末中の上記の20%までの非アルミナは、部分的に、ペーマイトと $\alpha$ アルミナの間相、例えば $\gamma$ アルミナであることができる。シリカの存在量は、添加量が多過ぎるとアルミナ本体と反応する傾向が生じ、得られる生成物の多くがムライトまたは他のシリカ含有相といった比較的利用性がない化学組成になることがあるため、慎重に制御すべきである。一方、少な過ぎると $\alpha$ 粒子の成長を抑える効果がないことがある。実際には、ゲルの固形分の約0.5～8重量%、好ましくは約1～5重量%をシリカとすべきことが知られている。一般的に、得られる生成物中のシリカ含有相の量は、約20重量%以下が好ましく、より好ましくは約10重量%以下、更に好ましくは約5重量%以下にあるべきである。

【0023】シリカはコロイド状シリカ、反応条件下でこのコロイドまたはゾルを遊離し、アルミナ粒子の周囲にガラス層を形成することができるシリカのゾルまたはシリカ化合物の形態で添加することができる。シリカ化合物はテトラエチルオルトシリケートのようなオルガノシラン、及び特定の金属ケイ酸塩を含むことができる。一般に、アルカリ金属ケイ酸塩は好ましくない。ゾル中のシリカの形態は、大部分がペーマイトの粒子径（即ち、数nmのオーダー）と少なくとも同等、好ましくはそれより小さくあるべきである。

【0024】シリカをゾルの形態でペーマイトのゾルに添加することで、シリカの最も均一で有効な分散を確実にし、シリカの使用量を最小限にできる。ゲルは仮焼の前に低温で乾燥することができ、仮焼は一般に約700℃の温度で数時間行う。仮焼によってゲル中の水が飛散し、ガラス状の表面バリヤの形成が促進され、ペーマイトの $\gamma$ アルミナ相への転移が始まる。ここで、仮焼工程

き、あるいは全く省略することもできる。

【0025】乾燥したゲルの焼成は、 $\alpha$ アルミナへの実質的に完全な相転移をもたらすことができる全ての条件で行うことができる。一般に、種晶のないペーマイトは約1100~1300℃の温度で $\alpha$ 相に転移することができ、転移が達成される時間は温度が高くなるにつれて短くなる。本発明において、好ましい焼成温度は約1200~1400℃であり、この温度での所要時間は、シリカが存在するために普通の類似アルミナよりも若干長いことがある。この温度範囲の下限においては、焼成に40時間もの時間を要することがあり、この温度範囲の上限においては1分間で足りることがある。粒子が凝集を形成する傾向を最小限にするには、約1200~1300℃といった低めの範囲で操作することが好ましい。この温度範囲において、過剰な量の強固な結合（弱い結合の逆）や凝集がなく、望ましい程度の $\alpha$ アルミナへの転移に達するには約1分間~40時間が必要である。

【0026】焼成においては、焼成時間が非常に重要である。焼成温度への昇温速度が遅いとその焼成温度において短い時間が要求されることがあり、この昇温速度はしばしば用いる装置によって決まる。一般に、回転炉は所望の温度に達するに必要な時間がかなり短く、一方箱型炉は、かなり長い時間を要することがある。このため、制御と再現性のために回転炉がしばしば好まれることがある。また、サンプルの量が多いと、少ないときよりも全体が均一な温度に達する時間が長いであろう。従って、実際に用いられる温度と時間のスケジュールは上記の考察を配慮しながら状況によって決めることができる。

【0027】微粉碎は、湿式または乾式ボールミル等のような微粉碎機を使用して、従来法で行うことができる。あるいは、凝集の中の粒子の境界に位置するムライトまたはその他のアルミノケイ酸塩相存在を、微粉碎を容易にするために利用することができる。この相は一般に $\alpha$ アルミナとは異なる熱膨張特性を有し、生成物を高温と低温の中を循環させて膨張応力を発生させることにより、この境界相を破断することがしばしば可能である。この応力は、時にはそれ自身で微粉碎を起こすに足ることがある。また、生成物を熱水処理や塩基または酸で処理することによって、このシリカを含有する境界を化学的応力に供することもできる。しかしながらより一般的には、この熱的または化学的微粉碎は、次に粉末を個数平均粒子径が50nm以下に完全に破壊する或る種の物理的微粉碎が必要とされるであろう。

【0028】本発明の方法によって得られる極めて微細な粒子の大きさは、50nm<sup>2</sup>/g以上、大半は120nm<sup>2</sup>/g以上の大きな表面積、及び100nm以上の一次粒子径を有する粒子が約5重量%以下といった粒子径分布を兼ね備える点において特徴があると考えられる。微粉碎は典型的に低

れる全ての100nm以上の粒子はペーマイトの転移によって得られる $\alpha$ アルミナによるものではなく、媒体の磨耗に由来するように考えられる。これに対し、 $\alpha$ アルミナの大粒子を粉碎して得た生成物は、非常に広い粒子径分布と多数の100nm以上の粒子とを典型的に有する。

【0029】

【実施例】次の例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

#### 例1（比較例）

10 商業的なサブミクロンの $\alpha$ アルミナ粉末(Alcoa社 A-16S Gを100Lb)を、1700Lbの水と低純度のアルミナ粉碎媒体である1/2インチのDiamoniteを入れたSwecoM-80微粉碎機で50時間微粉碎し、BET表面積が66m<sup>2</sup>/gの生成物を得た。これは算術平均粒子径で22.7nmに相当する。微粉碎を更に50時間継続し、BET表面積が124m<sup>2</sup>/gの生成物を得た。これは算術平均粒子径で12.5nmに相当する。生成物を透過型電子顕微鏡で観察し、粒子径が100~200nmの単結晶 $\alpha$ アルミナ粒子が重量割合において支配的に存在することが示された（図2参照）。

#### 20 【0030】例2

547Lbの水に含まれる132LbのCondea社のPural-SBペーマイト(Malvern 4700C装置を用いた光子相関分光分析法(photon correlation spectroscopy)により測定した粒子径の範囲は30~100nm)のゾルに、5.93Lbのコロイド状シリカ(33%のシリカを含むNyacol 2034 DI)をドープした。シリカ粒子の表示径は3nmであった。このゾルに36Lbの硝酸(22重量%の酸を含む)を添加してゲル化させた。得られたゲルを195℃で乾燥し、次いで-50メッシュの大きさに粉碎した。次に、粉碎した生成物を回転炉で3.5Lb/hの速度で焼成した。1300℃の炉温度での平均滞留時間は約10分間とした。焼成した粉末のシリカ含有量は1.95重量%、BET表面積は20m<sup>2</sup>/gであり、X線回折法による解析では、アルミナの間相は確認されなかった。透過型電子顕微鏡によって約20~50nmの粒子幅の $\alpha$ アルミナの凝集粒子が観察された（図3）。

30 【0031】この $\alpha$ アルミナ粉末の100Lbを比較用の例1で使用したと同じ微粉碎機に1700Lbの水と一緒に入れ、50時間微粉碎した。粉碎後のBET表面積は120m<sup>2</sup>/gであり、更に続けて10時間粉碎して得た生成物のBET表面積は133m<sup>2</sup>/gであった。この生成物を透過型電子顕微鏡によって観察したところ（図1）、実質的に全ての粒子が20~50nmの範囲の粒子幅を有し、100nm以上の粒子は実質的に存在しなかった。

40 【0032】従って、本発明の生成物は従来技術の生成物よりも粒子径がはるかに均一であり、また極めて短時間で生成されたことが確認できる。

#### 例3

例2の方法と実質的に同様にして、シリカ含有量がそれぞれ1.5重量%と3.0重量%の、シリカをドープしたペ

1240℃で、1.5重量%のシリカのゲルを1260℃で、それぞれ10時間箱型炉で焼成し、X線回折法による解析で実質的に完全に $\alpha$ 相に転移した生成物を得た。いずれの形態も、粒子径が約20~50nmの粒子の凝集体であった。粉末10Lbと水200LbをSweco M-45微粉砕機に入れ、これらの凝集を機械的に破壊した。比較のため、同じ微粉砕機にAlcoa 社A-16SGの $\alpha$ アルミナ粉末を10Lb投入し、同じく微粉砕した。それぞれの粉末がBET表面積で110m<sup>2</sup>/gに到達するまでの時間を測定した。結果を次に示す。

【0033】

粉末種類	粉砕時間
1.5 重量%シリカ	66 時間
3.0 重量%シリカ	65 時間
A-16SG	100 時間

本発明によれば、この表面積に達する粉砕時間が短いことに加え、生成物の粒子の均一性が格段に優れることが分かる。

【0034】このようなナノサイズの $\alpha$ アルミナ粉末の用途には、微細で均一な研磨材、種晶ゾルゲル法におけるペーマイトから $\alpha$ アルミナに転移するための種晶がある。またここで、ナノサイズの $\alpha$ アルミナを用い、おそらく界面活性剤、ゲル化剤、またはバインダー等を利用して、成形可能な（例、押出し）水性分散体（ $\alpha$ ゲルと呼ばれる）を形成し、この分散系をセラミック成形体に直接注型することができる。また、この $\alpha$ ゲルをフィラメントに押出し成形することができ、例えば金属複合材の強化材、あるいは切断してフィラメント状の研磨材や、粉砕して従来の研磨材にも使用することができる。

【0035】またこれらの適用の全てにおいて、ペーマイトゾルに少量のマグネシア、ジルコニア、チタニア、

稀土類金属酸化物、あるいはこれらの酸化物の前駆体を添加して得られる $\alpha$ アルミナ粉末に特定の改良された物性を付与することができる。添付の図面はウルトラミクロトームで作成した試験片の透過型電子顕微鏡写真であり、従来技術の $\alpha$ アルミナ粉末を微粉砕することによって製造した $\alpha$ アルミナと比較して本発明の長所を示す。

【0036】図1は本発明による粉末の粒子構造を示す。50nm以上の幅の粒子は殆どなく、極めて均一な20~50nmの幅の粒子からなることが観察される。部分的に弱い凝集が観られるが、個々の粒子構造は明瞭に観ることができる。図2は現状で入手できる最良のアルミナ微粉末(Alcoa社 A-16SG)を、従来法でBET比表面積が124m<sup>2</sup>/gに微粉砕した粉末の粒子構造を示す。部分的に極めて微細な粒子と、径が100nm以上の大部分の粒子との二つの分布を有することが観察される。この広い粒子径分布は、粉末を要求度の高い研磨材用途に使用した場合には不満足な結果となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】従来法による粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

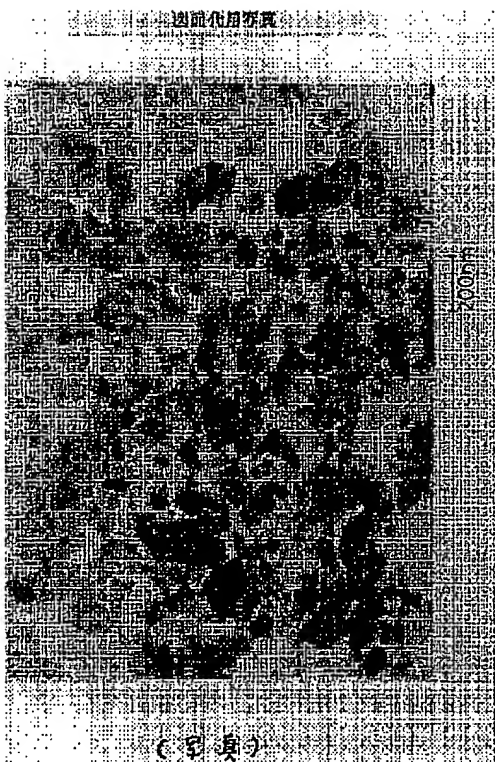
【図3】微粉砕して粒子を分離する（図1）前の、シリカを被覆したペーマイトを焼成して得た弱い凝集の生成物の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】図1の高倍率の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

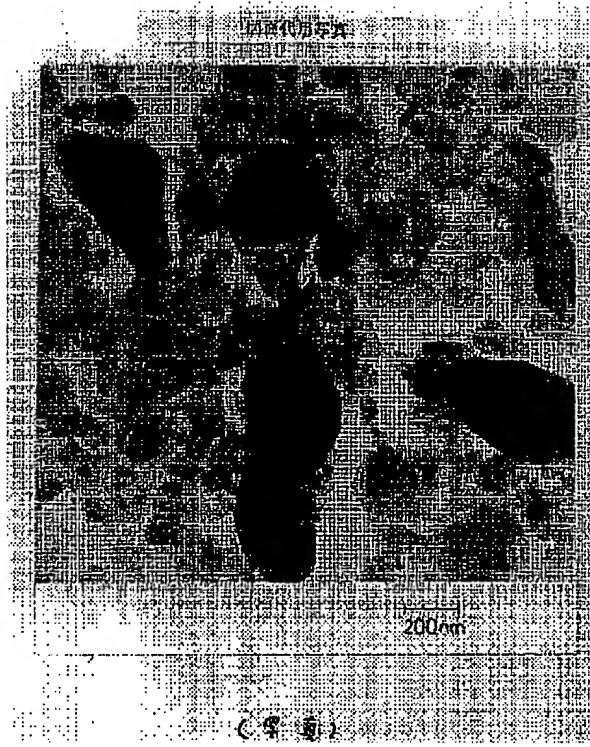
【図5】図2の高倍率の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。



【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

【図5】



BEST AVAILABLE COPY